

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-38143

(P2003-38143A)

(43) 公開日 平成15年2月12日 (2003.2.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
A 2 3 L 3/3436		A 2 3 L 3/3436	4 B 0 2 1
B 0 1 D 53/14		B 0 1 D 53/14	B 4 D 0 2 0
B 0 1 J 20/26		B 0 1 J 20/26	A 4 G 0 6 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-226249 (P2001-226249)

(22) 出願日 平成13年7月26日 (2001.7.26)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 畠山 秀利

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

(72) 発明者 杉本 顕

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

(72) 発明者 住谷 眞

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱酸素剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 金属探知器に検知されない脱酸素剤組成物の提供。

【解決手段】 化学合成された平均粒子径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の二酸化珪素1次粒子を造粒してなる平均粒子径1mm以上の粒状二酸化珪素を担体とし、有機系易酸化性組成物を、前記の粒状二酸化珪素100重量部に対して120重量部以上担持せしめた脱酸素剤組成物。

【効果】 単位容積あたりの酸素吸収量が大きく、流動性が良好で、コンパクトな形状の脱酸素剤包装体を生産性高く製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】化学合成された平均粒子径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の二酸化珪素 1 次粒子を造粒してなる平均粒子径 1mm 以上の粒状二酸化珪素を担体とし、有機系易酸化性組成物を、前記の粒状二酸化珪素 100 重量部に対して 120 重量部以上担持せしめた脱酸素剤組成物。

【請求項 2】有機系易酸化性組成物が、多価アルコール化合物、フェノール化合物、不飽和油脂、不飽和脂肪酸及び不飽和重合体からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含む組成物である請求項 1 記載の脱酸素剤組成物。

【請求項 3】請求項 1 記載の脱酸素剤組成物を通気性包装材料で包装してなる脱酸素剤包装体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は酸素吸収性を有する脱酸素剤組成物に関する。更に詳しくは単位容積あたりの酸素吸収能力が大きく、金属探知器に検知されない優れた実用性を有する有機物主剤の脱酸素剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】食品、医薬品等の保存技術の一つとして脱酸素剤による技術があり、カビ防止、酸化防止、変色防止等に使用されている。脱酸素剤は通常、これを通気性包装材料で包装した脱酸素剤包装体として使用され、食品、医薬品等の被保存物とともに酸素を透過しにくい袋、容器等、いわゆるガスバリア性材料で包装することにより機能を発揮する。脱酸素剤としては鉄を主剤とするものの他、アスコルビン酸化合物、多価フェノール化合物、不飽和炭化水素化合物等の有機物を主剤とするもの等が知られており、国内外で広く実用に供されている。

【0003】有機物を主剤とする脱酸素剤が使用される背景の一つに、包装食品に対し、中に針金や機械部品等の金属異物が混入していないことを確認するために金属探知器を使用することが一般化している事があげられる。鉄を主剤とする脱酸素剤では金属探知器に検知されてしまうが、有機物を主剤とした脱酸素剤では金属探知器に検知されないものを作ることが可能だからである。

【0004】また別の背景には、有機物を主剤とする脱酸素剤では炭酸ガスを発生する機能を付与できる場合があることが挙げられる。有機物を主剤とする酸素吸収剤は有機物の酸化分解により酸素を吸収するとともに、反応に伴って炭酸ガスを生成することができるため、酸素吸収食品包装内に含まれる酸素を吸収することによる包装容器内部の圧力減少を防止できるからである。また炭酸ガスには条件により微生物繁殖抑制効果があることが知られており、この目的で使用される場合もある。また別の目的としては一部の微生物を増殖させるため、又は、特定の医薬の効力を保持するために炭酸ガス発生機能を有する脱酸素剤が用いられる。

【0005】有機物を主剤とする脱酸素剤の組成はこれまで多数提案されており、酸素吸収性有機物を含む液状物を固体の担体に担持する方法、酸素吸収性有機物を有機物固体、潮解性固体物質又はアルカリ性固体物質等と混合または結合する方法等が知られている。特に、酸素吸収性有機物を含む液状物を固体の担体に混合、含浸、造粒等の方法で担持する方法は、酸素吸収性能に優れ、被保存物の水分活性による性能の影響が少なく、組成の自由度が比較的高く、酸素吸収量と炭酸ガス発生量をコントロールしやすい等の特長を有している。

【0006】従来の有機物を主剤とする脱酸素剤に関しては、特開平 5-269376 号公報に、シリカ、ジルコン砂、アルミナシリケート、酸化アルミニウム、活性アルミナ、水酸化アルミニウム、ソーダガラス、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、珪藻土、パーライト、ゼオライト、活性白土等の無機フィラーとアスコルビン酸化合物とからなる酸素吸収剤が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】前記したように、有機物を主剤とする脱酸素剤は広い用途を有し、重要性も益々高まっているが、以下の問題点を有する。すなわち、有機物を主剤とした脱酸素剤の場合、有機物自体は金属探知器に検知されないものの、無機フィラー等、脱酸素剤組成物中の他の成分も金属探知器に検知されないようにするための選択を適切に行う必要がある。特に天然鉱物由来の無機固体は自然界中に存在する酸化鉄等の鉄化合物を含有していることが多く、これを担体を使用した脱酸素剤は金属探知器を作動させてしまうことがある。天然鉱物を酸洗浄して鉄分の除去を行った担体を使用した脱酸素剤も開発されているが、鉄分の完全な除去が困難な場合がある。

【0008】更に、有機物を主剤とした脱酸素剤は、無機フィラー等の担体を脱酸素剤組成中に必要とするため、鉄を主剤とするものに比べ脱酸素剤全体の使用量が大きくなり、従って脱酸素剤を包装する包装材料も大きくなり、被保存物の包装形態に制約を受けたり、脱酸素剤包装体自体の生産コストが高くなってしまうという問題があった。本発明はこれらの問題点を解決し、金属探知器に検知されず、更には多くの有機物を担持することができ、単位容積あたりの酸素吸収能力に優れた、有機物を主剤とする脱酸素剤を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題に鑑み鋭意研究を重ねた結果、1 次粒子径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の化学合成された二酸化珪素を粒子径 1mm 以上に造粒し、粒状物とすることにより、脱酸素剤の担体として、金属探知器に検知されず、多量の有機物を担持できる特徴を有することを見出し、その結果、単位容積あたりの酸素吸収能力に優れ、流動性も良好であるためにコンパクトかつ安価に製造できる脱酸素剤を得る事に成功し、

本発明を完成した。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において、易酸化性組成物の担体となる粒状二酸化珪素の原料となる二酸化珪素 1 次粒子は、平均粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の化学合成された二酸化珪素粒子であり、一般的にホワイトカーボンと称されるものが含まれる。具体的には、珪酸ナトリウムを酸で分解する湿式法、四塩化珪素を酸水素炎中で加水分解する乾式法の何れかで化学合成される、二酸化珪素(SiO_2) 1 次粒子を用いることができる。二酸化珪素 1 次粒子は、非晶性で微粉末状のものが好ましいが、前記 1 次粒子が凝集したものも使用できる。また、カサ比重が 0.2 以下のものが好適に使用できる。ケイ砂、珪藻土、シラス、アスベスト等のいわゆる天然シリカ化合物は、不純物としての鉄の含有、脱酸素成分の担持性等の点で、本発明に用いるには不適當で、本発明の技術的範囲から除かれる。

【0011】本発明では上記の二酸化珪素 1 次粒子を造粒操作を経て、平均粒子径 1mm 以上の粒状二酸化珪素として担体に使用する（以後この粒状物を「本発明の担体」ということがある）。粒状物にすることにより、流動性が良く、粉立ちせず、包装材料への充填取り扱い性が良好で、かつ充填密度が高い脱酸素剤とすることができる。ここでいう粒子径とは、ほぼ球状の粒子であればその直径を、不定形、角柱状、円柱状等の粒子であれば粒子中の最大長を意味し、 $1\sim 15\text{mm}$ が好ましく、 $1\sim 10\text{mm}$ がより好ましい範囲として挙げられる。特に好ましい粒子径は、ほぼ球状の粒子であれば $1\sim 5\text{mm}$ 、不定形、角柱状、円柱状等の粒子であれば $2\sim 7\text{mm}$ である。数百 μm 程度以下の粒子径では脱酸素剤としたときに流動性が不十分であり、高速自動機械による充填包装に適さない。

【0012】得られた粒状二酸化珪素は、好ましくは乾燥した後、易酸化性組成物を担持させることができる。これにより本発明の脱酸素剤とする事ができる。担持の方法は、① 1 次粒子径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の化学合成された二酸化珪素の粉末と易酸化性組成物の粉末を混合後、転動造粒、押し出し造粒等の方法で造粒する方法、又は、② 1 次粒子径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の化学合成された二酸化珪素を水またはアルコールと混合し、転動造粒、押し出し造粒等の方法で造粒した後乾燥したものに液体状の易酸化性組成物を含浸する方法の何れかで行うことができる。

【0013】何れの場合も造粒の際には適当なバインダーを添加しても良い。バインダーとしてはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸及びポリウレタン等の合成高分子化合物、グアーガム、キサンタンガム、トラガントガム及びカラギーナン等の天然高分子化合物、アルギン酸ナトリウム、メチルセルロース、エチルセルロース及びカルボキシメチルセルロース等の変性(多)糖類化合物などが例示できる。

【0014】本発明の担体に担持する有機系易酸化性組成物とは、脱酸素剤の主剤である有機化合物とこの有機化合物を化学的に酸化しやすい状態にするための添加物からなる。脱酸素剤の主剤である有機化合物としては、アスコルビン酸及びその塩、エリソルビン酸及びその塩、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、グルコース並びにキシロース等の多価アルコール化合物、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、没食子酸、ピロガロール及びトコフェロール等のフェノール化合物、植物油、魚油及びトール油等の不飽和油脂及びこれらの不飽和脂肪酸、ブタジエンオリゴマー及びイソブレンオリゴマー等の不飽和重合物を例示できる。これらのうち、酸素吸収性能、入手しやすさ、価格等の点から、アスコルビン酸及びその塩、没食子酸並びにブタジエンオリゴマーが好ましく、アスコルビン酸及びその塩がより好ましく用いられる。

【0015】これらの有機化合物を化学的に酸化しやすい状態にするための添加剤としては、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩及び重炭酸塩化合物等のアルカリ剤又は炭酸ガス調整剤、鉄塩、マンガン塩、銅塩及びコバルト塩等の遷移金属塩触媒、並びに、水などが挙げられ、これらのうちから適宜選択して 1 種ないしは数種を用いればよい。

【0016】前記易酸化性組成物を本発明の担体に対して重量比で 1.2 倍以上担持可能なことが本発明の特徴の一つであり、これにより小容量で大吸収量を有する優れた脱酸素剤を得ることができる。ここで、本発明の担体の重量とは、担体成分のみの重量であり、水分や添加剤の重量を含まない。易酸化性組成物の重量とは、担体に担持された易酸化性組成物の重量であり、水分や添加剤の重量を含む。易酸化性化合物はより多く担持した方が良く、本発明の担体に対して重量比で 1.5 倍以上担持させることが好ましく、より好ましくは 1.7 倍以上である。但しあまりに多くの易酸化性組成物を担持した場合には酸素吸収反応を行う反応場が失われ、酸素吸収能力の低下を招くため、本発明の担体に対する易酸化性組成物の重量比は、4 倍以下が好ましく、3 倍以下がより好ましい。

【0017】本発明の担体に易酸化性組成物を担持させる場合には、易酸化性組成物を水溶液状またはスラリー状または油状の液状物として含浸させることが好ましい。本発明の担体に易酸化性組成物を担持することにより、本発明の脱酸素剤が完成するが、更に必要に応じて活性炭等の脱臭剤、流動性改良剤としての粉末フィラー等を添加しても良い。添加の方法は本発明の脱酸素剤表面に被覆することも、別粒子で混合することも可能である。

【0018】本発明で使用する担体は、易酸化性化合物が液体であっても従来になく多くの量を担持した脱酸素剤にできるので、容量当たり又は重量当たりの酸素吸収

量が大きい脱酸素剤になることが特徴の一つである。よって、本発明の担体を用いる脱酸素剤組成物により、酸素吸収能力当たりの脱酸素剤組成物容積を小さくすることができ、より小型で使いやすく、安価な脱酸素剤を得ることができる。

【0019】本発明の脱酸素剤組成物は、これを通気性包装材料で包装して脱酸素剤包装体として用いられる。通気性包装材料は、紙、樹脂フィルム、不織布もしくは開孔した樹脂フィルム、又は、これらの積層体を使用される。本発明の脱酸素剤組成物を通気性包装材料で包装してなる脱酸素剤包装体は、脱酸素剤組成物を多量に用いた大型の脱酸素剤包装体においても金属探知器に検知されることがない。

【0020】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。但し本発明はこれら実施例に制限されるものではない。なお、以降の記載中、脱酸素剤の流動性の判定は、JIS K-6721に定める器具の漏斗を脱酸素剤が円滑に落下する場合を良好とし、落下が停止する場合または全く落下しない場合を不良とした。

【0021】【実施例1】一次粒子径 $0.05\mu\text{m}$ の化学合成された粉末二酸化珪素（シオノギ製薬(株)製商品名「カーブレックス」）と水及びバインダーとしてのポリ酢酸ビニルエマルジョンを混合後、直径 0.8mm の開孔を施したパンチングプレートから押し出し造粒し、直径 0.8mm で長さ $2\sim 5\text{mm}$ の円柱状粒状物を得た。このものを、実質的に水分を含まなくなるまで熱風乾燥して担体を得た。一方、前記造粒担体 100 重量部に対し、アスコルビン酸ナトリウム 50 重量%、硫酸第一鉄 4 重量%及び炭酸ナトリウム 11 重量%を含む水溶液状の易酸化性組成物 190 重量部を少量ずつ添加しながら混合して含浸し、脱酸素剤を得た。得られた脱酸素剤の流動性は良好であった。

【0022】【実施例2】一次粒子径 $0.05\mu\text{m}$ の化学合成された粉末二酸化珪素（(株)トクヤマ製商品名「トクシール」） 100 重量部に実施例1で用いた易酸化性組成物 190 重量部をミキサーで混合した後、転動造粒機を用いて平均粒径 1.5mm の球状粒子とした。さらに粒子表面に粉末状石膏 5 重量部を被覆して脱酸素剤を得た。得られた脱酸素剤の流動性は良好であった。

【0023】【比較例1】一次粒子径 $0.05\mu\text{m}$ の化学合成された粉末二酸化珪素（シオノギ製薬(株)製商品名「カーブレックス」） 100 重量部に、造粒工程を経ることなく、実施例1で用いた易酸化性組成物を実施例1と同様に含浸しようとしたが、すぐに凝集塊が発生し、

流動性は不良となり、充填包装には支障があると判断された。

【0024】【比較例2】塩酸洗浄を行い鉄分 6000ppm 以下とした直径 1mm 長さ $2\sim 6\text{mm}$ の水分を実質的に含まない円柱状焼成珪藻土 100 重量部に実施例1で用いた易酸化性組成物水溶液を実施例1と同様に混合して含浸しようとしたが、 105 重量部を担持したところでべたつきが見られ、流動性不良となった。そこで限界である 104 重量部を含浸して脱酸素剤とした。

【0025】【比較例3】粒径 $150\sim 1000\mu\text{m}$ の粒状活性炭 100 重量部に実施例1で用いた易酸化性組成物を実施例1と同様に含浸しようとしたが、 98 重量部を担持したところでべたつきが見られ、流動性不良となった。そこで限界である 97 重量部を含浸して脱酸素剤とした。

【0026】【比較例4】福島県産の粉末天然ゼオライト 100 重量部に実施例1で用いた易酸化性組成物 190 重量部をミキサーで混合したがスラリー状となり造粒不可能であった。そこで易酸化性組成物量を 40 重量部に減じ、混合後、転動造粒機を用いて平均粒径 1.5mm の球状粒子とした。さらに粒子表面に石膏 5 重量部を被覆して脱酸素剤を得た。

【0027】【性能評価】比較例1を除く前記各例で得られた脱酸素剤について以下の測定を行い、評価した。＜単位容積当たり酸素吸収量＞脱酸素剤 2g を、開孔ポリエチレン／紙／開孔ポリエステルをこの順にラミネートしてなる包装材料を用いて開孔ポリエチレンを内側に形成した袋内に充填し、開口部を熱シールにより閉じて脱酸素剤包装体とした。この脱酸素剤包装体をガスバリアー性袋（ポリエステル／アルミ箔／ポリエチレンの積層体）内に空気 2 リットルとともに封入し、 25°C 下に 2 週間放置した後のガスバリアー袋内酸素濃度をガスクロマトグラフにより分析して脱酸素剤 1g あたりの酸素吸収量を測定した。一方、脱酸素剤のカサ比重をJIS K6721に準拠して測定し、先の酸素吸収量に乗じて脱酸素剤単位容積（ 1ml ）当たりの酸素吸収量を算出した。結果を表1に示した。

【0028】＜金属探知器適性＞上記各脱酸素剤 4g 又は 20g をそれぞれ相当する大きさの前記包装材料からなる袋に入れ、 $0.6\text{mm}\phi$ の鉄球を検知し、 $0.5\text{mm}\phi$ の鉄球を検知しない条件に調整した金属探知器（アンリツ工業(株)製）にかけた。検知されない場合を○、検知された場合を×として結果を表1に示した。

【0029】

【表1】

脱酸素剤	実施例 1	実施例 2	比較例 2	比較例 3	比較例 4
酸素吸収量 (ml O ₂ /g) " (ml O ₂ /ml)	107 90	95 83	72 45	80 40	40 33
かさ比重 (g/ml)	0.84	0.87	0.62	0.50	0.94
金属探知器適性 (4g) " (20g)	○ ○	○ ○	○ ×	○ ×	× ×

【0030】各実施例と比較例 1 との比較から、本発明では平均粒子径 0.1 μ m 以下の微粉状の担体二酸化珪素原料を造粒してなる平均粒子径 1mm 以上の粒状二酸化珪素を担体として使用する事によって、脱酸素剤として取り扱い性の良い優れた効果が得られることが判る。また表 1 の結果から、本発明の有機物を主剤とする脱酸素剤は、単位容積あたりの酸素吸収能力に優れており、小型で酸素吸収能力の大きい脱酸素剤包装体が得られること、更には、本質的に鉄分を含まないので、大型の脱酸素剤包装体とした場合にも金属探知器に検知されること

なく使用可能である。

【0031】

【発明の効果】本発明の脱酸素剤は、単位容積あたりの酸素吸収量が大きくコンパクトな形状の脱酸素剤包装体とすることができ、また流動性が良好であるため取り扱いやすく生産性に優れ、よって被保存物の包装形態を制約することなく、製造コストも安い、実用性の高い脱酸素剤包装体を提供する。更に、多量の脱酸素剤組成物を用いて通気性包装材料で包装した大型の脱酸素剤包装体においても金属探知器に検知されることがない。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4B021 LA01 LA17 MC04 MK02 MK17
MK21 MK26 MP07
4D020 AA02 BA19 BA21 BB01 BB07
BB10
4G066 AA22C AB06B AB07B AC17B
AD15B CA37 DA01 EA07
FA12 FA37